

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПУТЕЙ ДИФФУЗИИ АКТИНОИДОВ В СТРУКТУРАХ МОНАЦИТОВ ЛЕГКИХ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ

Муромцев Н.А.¹, Еремин Н.Н.¹, Уланова А.С.², Марченко Е.И.¹

¹Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, neremin@geol.msu.ru

²Естественнонаучный факультет филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в г. Душанбе, Таджикистан

Как известно, природные образцы монацитов MePO_4 представляют собой сложную изоморфную смесь легких лантаноидов, а также существенные примеси тяжелых редких земель и радиоактивных актиноидов. Интерес к этим соединениям вызван их предполагаемым применением для утилизации ядерных отходов, в частности, оружейного плутония [Ewing et al., 1995]. В настоящей работе изучается возможность диффузии примесных ионов актиноидов по кристаллической структуре редкоземельных монацитов различного состава, что может дать полезную информацию относительно их эксплуатационных характеристик.

Помимо изоморфного замещения редкоземельного элемента в его структурной позиции актиноиды могут быть локализованы в междоузельных позициях внедрения. Проведенный предварительный геометрический анализ структурного типа монацита по программе H-poisk [Муромцев и др., 2016] показал,

что возможными местами внедрения примесных атомов могут быть четыре неэквивалентные позиции, фиксированные в структуре центрами инверсии $\bar{1}$: a (0.5 0.5 0.5), b (0.5 0.5 0.0), c (0.5 0.0 0.5) и d (0.0 0.5 0.5). Эти позиции обладают различным ближайшим окружением (от 10 до 14 ближайших соседей в первой координационной сфере радиуса 3.1 Å), которое будет закономерно изменяться при внедрении в них атомов различного типа. Проведенные энергетические оптимизации этих областей при образовании дефекта внедрения выявили следующие закономерности:

1) Для атомов фосфора и кислорода в структурах всех монацитов наилучшей позицией внедрения является позиция b;

2) Для атомов редкоземельных элементов и плутония позиции b и d заметно (на 2-3 эВ) предпочтительнее для вхождения атомов внедрения, чем а и c позиции. Эти две позиции конкурируют между собой: для более крупных катионов (La, Ce, Pu, Pr,

Таблица 1. Сравнение начальных и конечных межатомных расстояний в области дефекта внедрения в структурах LaPO_4 и GdPO_4 , Å

LaPO_4			GdPO_4		
b позиция внедрения Me			b позиция внедрения Me		
стартовая	оптимизационная	разность	стартовая	оптимизационная	разность
La-O1 1.840	La-O1 2.368	(+0.528)	Gd-O1 1.834	Gd-O1 2.231	(+0.397)
La-O1 1.840	La-O1 2.368	(+0.528)	Gd-O1 1.834	Gd-O1 2.231	(+0.397)
La-O4 2.095	La-O4 2.442	(+0.347)	Gd-O4 1.983	Gd-O4 2.269	(+0.286)
La-O4 2.095	La-O4 2.442	(+0.347)	Gd-O4 1.983	Gd-O4 2.269	(+0.286)
La-P 2.341	La-P 3.113	(+0.772)	Gd-P 2.209	Gd-P 2.756	(+0.547)
La-P 2.341	La-P 3.113	(+0.772)	Gd-P 2.209	Gd-P 2.756	(+0.547)
La-O3 3.017	La-O3 2.676	(-0.341)	Gd-O3 2.906	Gd-O3 2.342	(-0.564)
La-O3 3.017	La-O3 2.676	(-0.341)	Gd-O3 2.906	Gd-O3 2.342	(-0.564)
La-La 3.029	La-La 3.326	(+0.297)	Gd-Gd 2.964	Gd-Gd 3.197	(+0.233)
La-La 3.029	La-La 3.326	(+0.297)	Gd-Gd 2.964	Gd-Gd 3.197	(+0.233)
d позиция внедрения Me			d позиция внедрения Me		
стартовая	оптимизационная	разность	стартовая	оптимизационная	разность
La-O3 1.472	La-O3 2.377	(+0.905)	Gd-O3 1.377	Gd-O3 2.230	(+0,853)
La-O3 1.472	La-O3 2.377	(+0.905)	Gd-O3 1.377	Gd-O3 2.230	(+0,853)
La-La 2.103	La-La 2.806	(+0.703)	Gd-Gd 2.018	Gd-Gd 2.679	(+0,661)
La-La 2.103	La-La 2.806	(+0.703)	Gd-Gd 2.018	Gd-Gd 2.679	(+0,661)
La-O4 2.508	La-O4 2.436	(-0.072)	Gd-O4 2.421	Gd-O4 2.275	(-0,146)
La-O4 2.508	La-O4 2.436	(-0.072)	Gd-O4 2.421	Gd-O4 2.275	(-0,146)
La-P 2.827	La-P 3.001	(+0.174)	Gd-P 2.731	Gd-P 2.925	(+0,194)
La-P 2.827	La-P 3.001	(+0.174)	Gd-P 2.731	Gd-P 2.925	(+0,194)
La-O2 2.892	La-O2 2.517	(-0.375)	Gd-O2 2.74	Gd-O2 2.441	(-0,299)
La-O2 2.892	La-O2 2.517	(-0.375)	Gd-O2 2.74	Gd-O2 2.441	(-0,299)

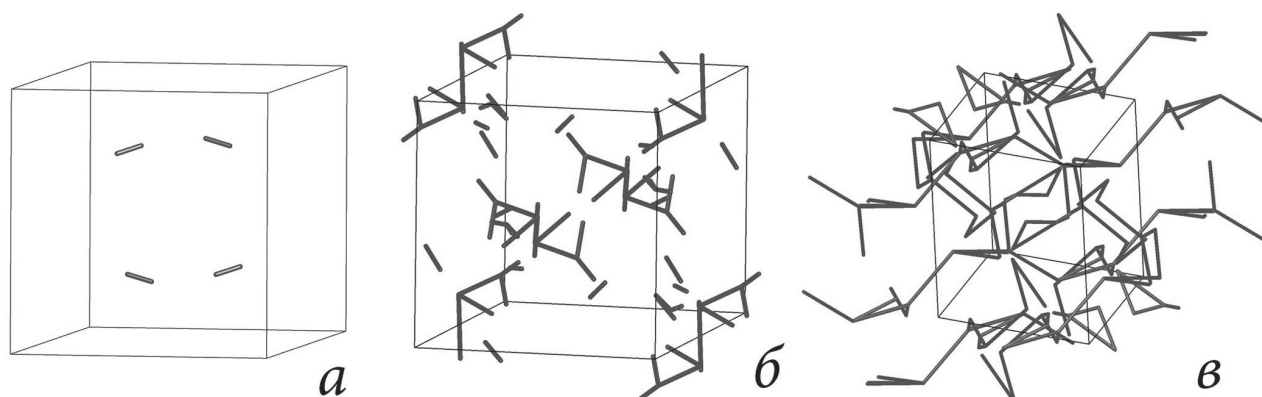


Рис. 1. Пути диффузии примесных ионов в структуре LaPO_4 : а) ионы с радиусом $1,18\text{\AA}$, б) ионы с радиусом $0,70\text{\AA}$, в) ионы с радиусом $0,70\text{\AA}$ с возможностью прохождения через полиэдры LaO_9

Nd) предпочтительнее является b-позиция, тогда как для более мелких катионов (Sm, Eu, Gd) - d-позиция.

Сравнение начальных и конечных межатомных расстояний в области собственного Ме-дефекта внедрения для LaPO_4 и GdPO_4 приведено в таблице 1.

Как видно из таблицы в результате энергетической оптимизации область дефекта действительно испытывает существенные геометрические искажения. Максимальные изменения фиксируются для расстояний Ме-O3 в d-позиции (до 0.9\AA) и Ме-P в b-позиции (до 0.8\AA).

Возможность ионов внедрения перемещаться между позициями кристаллической структуры можно оценить с помощью программного пакета TOPOSpro [Blatov et al., 2014] используя определенную систему радиусов атомов. Заметим, что в серии экспериментальных и теоретических работ Гиббса и соавторов [Gibbs et al., 1992; Feth et al., 1993] неоднократно показывалось, что наблюдаемые размеры атомов в кристаллах являются промежуточными между их ионными и ковалентными радиусами.

Учитывая этот факт при анализе возможных путей диффузии ионов Pu^{3+} в монацитах нами опробовались 3 модели – модель с системой ионных радиусов $R_{\text{и}}$, атомных радиусов $R_{\text{А}}$ и модель со связывающими радиусами $R_{\text{св}}$. Значения последних оценивались в приближении линейной зависимости радиуса конкретного атома от его заряда. Величины радиусов ионов, использованных при кристаллохимическом анализе путей диффузии плутония в монацитах, приведены в таблице 2.

Проведенный анализ возможных путей миграции Pu в La- и Gd-монацитах показал, что миграция Pu^{3+} в этих структурах крайне затруднена, причем как по выявленной системе структурных пустот, так и с учетом позиций Ме, которые могут занимать Pu^{3+} по механизму изовалентного замещения. Отметим, что все три использованные модели радиусов ионов привели практически к идентичным результатам. Как видно из рисунка 1а ионы Pu «запечатываются»

Таблица 2. Три модели радиусов ионов, использованных при кристаллохимическом анализе

Ион	$R_{\text{и}}$	$R_{\text{А}}$	$R_{\text{св}}$
O^{2-}	1,37	0,60	1,01
P^{5+}	0,17	0,93	0,52
La^{3+}	1,21	1,98	1,57
Pu^{3+}	1,18	1,95	1,54
Gd^{3+}	1,11	1,88	1,47

в кристаллической структуре и имеют лишь незначительную степень свободы внутри полиэдра LaO_9 .

Аналогичная картина наблюдается и для ионов меньшего размера, вплоть до 0.8\AA . И лишь при радиусе иона 0.7\AA появляется система двумерных диффузионных каналов (рис. 1б), которые становятся трехмерными при учете занятой Ме-позиции (рис. 1в). В случае Gd-монацита (меньшего по своим метрическим характеристикам) эти тенденции выражены еще более ярко.

Таким образом, можно сделать вывод, что все представители структурного типа монацита по данным кристаллохимического анализа являются хорошими консервирующими матрицами, ограничивающими твердотельную диффузию всех актиноидов, поскольку более мелкие (по сравнению с Pu) Am, Cm, Bk и Cf превышают определенное пороговое значение радиуса, равное 0.7\AA .

ЛИТЕРАТУРА

1. Муромцев Н.А. и др. (2016) сборник тезисов VIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, С. 100.
2. Blatov V. A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Cryst. Growth Des., V.14, P. 3576.
3. Ewing R.C., Weber W.J., Clinard F.W. (1995) Prog. Nuclear Energy V. 29, P. 63.
4. Feth S. et al. (1993) J. Phys. Chem. P. 11445.
5. Gibbs G.V. et al. (1992) Amer. Miner. V. 77, P. 741.